DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI (c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009572948

WPI Acc No: 93-266494/199334 XRAM Acc No: C93-118741

Cosmetic compsn. - comprising nonionic surfactants and substantive cationic or amphoteric polymer, used as support for (hair)decolouring

compsn. is stable at ordinary temp.
Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: BOUDY F; MILLEQUANT J M; MILLEQUANT J Number of Countries: 019 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week

EP 557203 A1 19930825 EP 93400433 A 19930219 A61K-007/08 199334 B AU 9333720 A 19930826 AU 9333720 A 19930222 A61K-007/13 199341 FR 2687570 A1 19930827 FR 922051 A 19920221 A61K-007/13 199345 CA 2089988 A 19930822 CA 2089988 A 19930219 A61K-007/135 199346 ZA 9301142 A 19941026 ZA 931142 A 19930218 A61K-007/13 199443 JP 7267836 A 19951017 JP 9372751 A 19930222 A61K-007/13 199550 AU 666703 B 19960222 AU 9333720 A 19930222 A61K-007/13 199620 EP 557203 B1 19960710 EP 93400433 A 19930219 A61K-007/08 199632 DE 69303513 E 19960814 DE 603513 A 19930219 A61K-007/08 199638

ES 2089741 T3 19961001 EP 93400433 A 19930219 A61K-007/08 199645 JP 2685708 B2 19971203 JP 9372751 A 19930222 A61K-007/13 199802 EP 557203 B2 19981202 EP 93400433 A 19930219 A61K-007/08 199901

Priority Applications (No Type Date): FR 922051 A 19920221

EP 93400433 A 19930219

Cited Patents: EP 188216; EP 216334; EP 295474; EP 366542; EP 376078; EP

424261; EP 428441

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

EP 557203 A1 F 31

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

FR 2687570 A1 43

CA 2089988 A F

ZA 9301142 A 45

JP 7267836 A 23

AU 666703 B Previous Publ.

AU 9333720

EP 557203 B1 F 35

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

DE 69303513 E<sup>-1</sup>

Based on

EP 557203

ES 2089741 T3

Based on

· EP 557203

JP 2685708 B2 22 Previous Publ.

JP 7267836

EP 557203 B2 F

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

Abstract (Basic): EP 557203 A

Cosmetic compsn. (I) which is stable at ambient temp. and at a pH above or equal to 5.5 comprises in a suitable medium, 11 (a) 14-50 % of a mixt. of nonionic surfactants form aliphatic alcohols, opt. branched opt. oxyethylenated and/or oxypropylenated and/or plyglycerolated, the mixt. comprising at least one surfactant (A) of HLB at least 14 at concn. (A), and a nonionic surfactant (B) of HLB at least 1 and lower 10 (HLB value according to Griffon), present in amt. (B), more than half of the nonionic surfactants present satisfying the equality R = 0.5-1.6 R is given by equation (I), where nCA = number of C atoms of the aliphatic chain of (A) and nCB: number of C atoms of the aliphatic chain of (B), and (b) 0.05-10% of a substantive cationic amphoteric polymer.

Also claimed are (i) use of the compsn. as support in compsns. for dyeing or decolorising hair and (ii) process for (de)colouration of hair contg. (I).

ADVANTAGE - Separation of the compsn. into several phases or pptn. of the support ingredients is avoided by adding (b).

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 557203 B

A cosmetic composition which contains, in a cosmetically acceptable medium: a) 14 to 50% of a mixture of nonionic surfactants chosen from fatty alcohols and oxyethylenated and/or oxypropylenated and/or polyglycerolated fatty alcohols which are linear or branched, the mixture comprising at least one surfactant A whose HLB in the sense used by Griffin is not less than 14, present at a weight concentration (A), and a nonionic surfactant B whose HLB value in the sense used by Griffin is not less than 1 and is less than 10, present in a weight quantity (B), more than one half of the nonionic surfactants present satisfying the inequality: 0.5 at most R at most 1.6 in which R denotes the ratio  $R = sigma(nCA \times (A)/sigma(NCB \times (B) = sum of the products nCA$ x (A)/sum of the products nCB x (B) in which nCA is the number of carbon atoms in the fatty chain of the surfactant A and nCB the number of carbon atoms in the fatty chain of the surfactant B; b) 0.05 to 10% of a cationic or amphoteric substantive polymer, the composition being stable at room temperature and at a pH above or equal to 5.5 Dwq.0/0

Title Terms: COSMETIC; COMPOSITION; COMPRISE; NONIONIC; SURFACTANT; SUBSTANTIVE; CATION; AMPHOTERIC; POLYMER; SUPPORT; HAIR; DECOLOUR;

COMPOSITION; STABILISED; ORDINARY; TEMPERATURE

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Derwent Class: A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-000/00; A61K-007/08; A61K-007/13;

A61K-007/135

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/06;

A61K-007/48 File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-V04A; D08-B06

Polymer Indexing (PS):

<01>

- \*001\* 017; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47; H0000; H0237-R; P0055; P0975 P0964 F34; M9999 M2153-R; M9999 M2200
- \*002\* 017; ND01; Q9999 Q9165-R; Q9999 Q9187 Q9165; B9999 B3532 B3372; K9370
- \*003\* 017; Q9999 Q9110; B9999 B3441 B3372
- \*004\* 017; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D93 F31 F30 F27 F26 D92 D95; R00950 D01 D11 D10 D50 D92 F27 F26; R00955 D01 D11 D10 D50 D93 F27 F26; H0226

<02>

- \*001\* 017; G3714-R P0599 D01 F70 G3678-R G3634 D03 D11 D10 D23 D22 D42 F24 F34 H0293 G3623 G3634-R D31 G3623-R F16; M9999 M2700
- \*002\* 017; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D86 F71; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 G0384-R D11 F08 F07 F16; M9999 M2700; P0088
- \*003\* 017; D01 D11 D10 D18-R D22-R D23 D22 D45 F26-R F07-R F34 N- 5A O- 6A S- F16; P1854; M9999 M2437-R; M9999 M2700
- \*004\* 017; G1809-R G1649 D01 F10 F07 D11 D10 D50 G1343-R G1310 D60 F37 F35 E00 G1376-R F38 E30; P0635-R F70; M9999 M2073
- \*005\* 017; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 G0384-R F70; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D83 F70; R00459 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D84 F70; H0000; H0011-R; P0088
- \*006\* 017; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D86 F71 G0668 D45 D85 N- 5A F16; H0022 H0011; M9999 M2700
- \*007\* 017; G0613-R G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 N- 5A; H0000; H0011-R
- \*008\* 017; G1809-R G1649 D01 F10 F07; R00798 G1570 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D83 F47 CI 7A; H0022 H0011; P1105-R
- \*009\* 017; R03233 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D88 F24 F28 F26 F34 F70 H0293 P0599 G3623; R03882 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D86 F08 F07 F24 F28 F26 F34 H0293 P0599 G3623 M2313; M9999 M2391
- \*010\* 017: D01 D11 D10 D50 D93 F16 CI 7A: P1138
- \*011\* 017; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83
  - F36 F35; R08306 G0817 D01 D11 D10 D12 D51 D54 D57 D58 D61 D88 F16 CI 7A: H0022 H0011: P0088
  - \*012\* 017; R08306 G0817 D01 D11 D10 D12 D51 D54 D57 D58 D61 D88 F16 CI 7A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

; H0000

\*013\* 017; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 F70 G0635 D23 D22 D31 D41 D58 D86 F71 D11 D90 F16 Cl 7A; H0022 H0011; P0088

\*014\* 017; P1570-R F78

\*015\* 017; P1445-R F81

\*016\* 017; ND01; Q9999 Q9165-R; Q9999 Q9187 Q9165; B9999 B3532 B3372; K9370

\*017\* 017; K9643 K9621; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B3521 B3510 B3372 Derwent Registry Numbers: 0137-U; 0793-U; 1041-U; 1397-U; 1534-U; 1695-U

•	to ·		* **		₹• ₹			
	•				ī .		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
			*			**************************************		12
ē.		1			.*	4		. 19
				*				
े ५							`	
		the state of						
+			- 2/ \$					
	Pas Ar			•			v - 0	
- K			id Tagli		. 1	<b>建</b>		
. F								
			i de			N <sub>M</sub>		
ŧ.					ř.			
						A CONTRACTOR	,	:
1.*							*	
	*					<u>.</u>		
8	. 2				3		2	
						7. 4. <sub>8. 2.</sub>		
		3						
		<b>.</b>						
a,		*				**************************************		
*	X - 4 X		, · · · ·					
1 100		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	* *					
* <b>≠</b>	3		. "	r	15.	***		
r di						*		
		ent in the						
4.2		entral de la companya		A		* -		
** 								
ai ai	*		,			4		•
	79	¥.	. 0					
1		<b>3</b> ()						- 1
£.			ř.					*1
इ	* .							
No.							69 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		. *						
						*,		
						ge I		
No.								
Specific Control	;							
	·*.					. **		
						4		
		ir.				**		
å-t «								





11 Numéro de publication : 0 557 203 A1

(12)

### **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépât : 93400433.4

(22) Date de dépôt : 19.02.93

(5) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A61K** 7/08, A61K 7/13,

A61K 7/135, A61K 7/06

(30) Priorité: 21.02.92 FR 9202051

43 Date de publication de la demande : 25.08.93 Bulletin 93/34

Etats contractants désignés: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

71 Demandeur : L'OREAL 14, Rue Royale F-75008 Paris (FR) (7) Inventeur: Millequant, Jean-Marie 144, rue Garibaldi F-94100 Saint-Maur (FR) Inventeur: Boudy, François 3, rue Decrès F-75014 Paris (FR)

(14) Mandataire: Casalonga, Axel et al BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE Morassistrasse 8 D-80469 München (DE)

- © Composition cosmétique à base d'agents tensio-actifs non-ioniques et de polymères substantifs cationiques ou amphotères et son utilisation comme support de teinture ou de décoloration.
- (57) L'invention concerne une omposition cosmétique, contenant dans une milieu cosmétiquement acceptable :

a) 14 à 50% d'un mélange d'agents tensio-actifs non-ioniques choisis parmi les alcools gras oxyéthylénés et/ou oxypropylénés et/ou polyglycérolés linéaires ou ramifiés, le mélange comprenant au moins un agent tensio-actif A dont le HLB au sens de Griffin est supérieur ou égal à 14 présent à une concentration pondérale [A] et d'un agent tensio-actif non-ionique B dont la valeur HLB au sens de Griffin est supérieure ou égale à 1 et inférieure à 10, présent dans une quantité pondérale [B], plus de la moitié des agents tensio-actifs non-ioniques présents satisfaisant à l'inégalité:

0,5 ≤ R ≤ 1,6

dans laquelle R désigne le rapport

 $R = \frac{\sum (nC_A \times [A])}{\sum (nC_B \times [B])} = \frac{\text{Somme des produits } nC_A \times [A]}{\text{Somme des produits } nC_B \times [B]}$ 

dans lequel:

 $nC_A$  est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse du tensio-actif A et  $nC_B$  le nombre d'atomes de carbonede la chaîne grasse de l'agent tensio-actif B;

b) 0,05 à 10% d'un polymère substantif cationique ou amphotère, la composition étant stable à température ambiante et a un pH supérieur ou égal à 5,5.

La présente invention a pour objet une nouvelle composition cosmétique à base d'agents tensio-actifs nonioniques et de polymères substantifs cationiques ou amphotères, l'utilisation de cette composition pour la préparation de compositions de teinture ou de décoloration des fibres kératiniques et les procédés de teinture ou de décoloration mettant en oeuvre de telles compositions.

On connaît des compositions renfermant un ou plusieurs agents tensio-actifs non-ioniques dont en particulier des composés non-ioniques polyoxyéthylénés ou polyglycérolés.

On sait également que les polymères cationiques permettent d'améliorer l'état cosmétique des cheveux, en particulier le démêlage. On cherche de ce fait à utiliser dans les compositions cosmétiques contenant des agents tensio-actifs non-ioniques utilisées à titre de support de coloration et de décoloration, des polymères cationiques en vue de conférer aux fibres kératiniques colorées et décolorées de bonnes propriétés cosmétiques, notamment de démêlage.

On a cependant constaté que certains polymères cationiques posaient des problèmes de compatibilité avec les supports non-ioniques, se manifestant par une séparation de phases au cours du stockage, une modification de la consistance et des propriétés moussantes.

Ce problème avait été réglé en particulier dans FR-A-2.502.949 dans le cas de compositions tinctoriales d'oxydation mettant en oeuvre une solution oxydante, par la mise en oeuvre d'un procédé consistant à stocker séparément, d'une part, le polymère cationique dans la solution oxydante contenant notamment le peroxyde d'hydrogène et, d'autre part, la composition tinctoriale contenant les colorants et les agents tensio-actifs nonioniques. Le mélange des deux compositions s'effectuant au moment de l'emploi.

La demanderesse a découvert, ce qui fait l'objet de l'invention, qu'il était possible d'éviter la séparation de la composition utilisée comme support, en particulier de teinture ou de décoloration, en plusieurs phases ou la précipitation des ingrédients du support en introduisant dans une composition contenant des agents tensio-actifs non-ioniques particuliers, des polymères substantifs cationiques ou amphotères réputés incompatibles avec le milieu non-ionique de ladite composition pour obtenir une composition stable à la température et au cours du temps.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, un mélange d'agents tensio-actifs non-ioniques particulier et des polymères substantifs de type cationique ou amphotère.

Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation de cette composition comme support dans des compositions tinctoriales ou de décoloration.

L'invention a également pour objet les compositions tinctonales ou de décoloration ainsi obtenues ainsi que leur utilisation pour la coloration et la décoloration des cheveux.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

La composition conforme à l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable :

a) 14 à 50%, de préférence 20 à 50% en poids d'un mélange d'agents tensio-actifs non-ioniques choisis parmi les alcools gras, les alcools gras oxyéthylénés et/ou oxypropylénés et/ou polyglycérolés, linéaires ou ramifiés pouvant comporter des motifs aromatiques, le mélange comprenant au moins un agent tensio-actif A ayant un HLB au sens de Griffin supérieur ou égal à 14, cet agent tensio-actif étant présent dans une quantité pondérale égale à [A] et au moins un agent tensio-actif non-ionique B dont le HLB au sens de Griffin est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 10, présent dans une quantité pondérale [B], le rapport

$$R = \frac{\sum (nC_A \times [A])}{\sum (nC_B \times [B])} = \frac{\text{Somme des produits } nC_A \times [A]}{\text{Somme des produits } nC_B \times [B]}$$

dans lequel:

5

20

25

40

45

 $nC_A$  et  $nC_B$  désignent respectivement le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse des tensio-actifs A et B,

étant tel que :

 $0.5 \le R \le 1.6$ , plus de 50% et de préférence au moins 52% des agents tensio-actifs non-ioniques présents vérifiant l'inégalité pour R;

b) 0,05 à 10% en poids d'un polymère substantif cationique ou amphotère, ladite composition étant stable à température ambiante

et a un pH égal ou supérieur à 5,5.

Les agents tensio-actifs non-ioniques utilisables conformément à l'invention du type A et présentant un HLB au sens de Griffin supérieur ou égal à 14, sont choisis de préférence parmi les alcools gras dont la chaîne grasse comporte un nombre d'atomes de carbone de 12 à 30 ( $12 \le nC_A \le 30$ ) et les agents tensio-actifs de type B ayant un HLB au sens de Griffin compris entre 1 et 10, sont choisis de préférence parmi les alcools gras dont la chaîne grasse comporte un nombre d'atomes de carbone de 10 à 50 ( $10 \le nC_B \le 50$ ).

Parmi les agents tensio-actifs de type A, on peut citer plus particulièrement :

l'alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène

```
nC_{A} = 17 (valeur moyenne)
            HLB = 16.5
          - l'alcool laurique (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> / 55 - 45%) oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène
5
            nC_A = 12,5
            HLB = 14

    l'alcool laurique oxyéthyléné à 23 moles d'oxyde d'éthylène

            nC_A = 12
            HLB = 16,6
10

    l'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène

            nC_A = 17
            HLB = 14,5
          - l'alcool stéarylique oxyéthyléné à 100 moles d'oxyde d'éthylène
            nC_A = 18
15
            HLB = 18,8
          - l'alcool isostéarylique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène
            nC_A = 18
            HLB = 14,9
          - l'alcool béhénique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène
20
            nC_A = 22
            HLB = 16,5

    l'alcool primaire en C<sub>30</sub> oxyéthyléné à 40 moles d'oxyde d'éthylène

            nC_A = 30
25
            HLB = 16,1
          - les octylphénols oxyéthylénés de 11 à 50 moles d'oxyde d'éthylène, les nonylphénols oxyéthylénés de
            12 à 50 moles d'oxyde d'éthylène.
          Parmi les alcools gras de type B, on peut citer plus particulièrement :
            l'alcool décylique oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène
                                                                                                                  . 1
            nC_R = 10.4
30
            HLB = 8.5
            l'alcool oléique à 70% de C<sub>18</sub>
            nC_{B} = 17,5
            HLB = 8.5
           - l'alcool laurique
35
            nC_B = 12
            HLB = 1
            l'alcool cétylstéarylique (50/50)
             nC<sub>8</sub> = 17
40
            HLB = 1

    l'alcool isostéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène

             nC_{B} = 18
             HLB = 6.5

    l'alcool oléique oxyéthyléné à 3 moles d'oxyde d'éthylène

45
             nC_B = 18
             HLB = 6.5
          - l'alcool laurique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène
             nC_B = 12
             HLB = 9.7
           - l'alcool laurique oxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène
50
             nC_B = 12
             HLB peu différent de 1

    l'alcool primaire en C<sub>50</sub> oxyéthylénéà 4 moles d'oxyde d'éthylène

             nC_B = 50
55
             HLB = 4

    l'alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol

             nC_8 = 18
             HLB = 7,1
                                                           3
```

- des octylphénols oxyéthylénés à moins de 4,5 moles d'oxyde d'éthylène
- des nonylphénols oxyéthylénés à moins de 5 moles d'oxyde d'éthylène.

10

15

20

25

30

35

40

50

55

La valeur HLB selon Griffin est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

La composition conforme à l'invention peut renfermer dans une proportion inférieure à 50%, en particulier égale ou inférieure à 48% de la totalité des agents tensio-actifs présents, des agents tensio-actifs non-ioniques présentant un HLB intermédiaire selon Griffin compris entre 10 et 14.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer l'alcool décylique oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène (HLB = 11,5), le nonyl-phénol oxyéthyléné à 6 moles d'oxyde d'éthylène (HLB = 11), l'acool primaire en  $C_{30}$  oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène (HLB=10).

Le caractère substantif des polymères cationiques ou amphotères utilisés conformément à l'invention, est déterminé par le test à l'aide du colorant acide Red 80, selon RICHARD J. CRAWFORD, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980-31-(5)-pages 273 à 278.

Ces polymères sont entre autres des polymères qui sont incompatibles avec un support non-ionique ne répondant pas à la définition conforme à l'invention.

Le caractère incompatible peut être déterminé en particulier en introduisant 1% des matières actives de ce polymère substantif dans un milieu non-ionique tel que celui décrit dans le FR 2 502 949. L'apparition d'un trouble plus ou moins accentué, éventuellement même d'un précipité et/ou la séparation de la composition en deux phases, est considérée comme le caractère d'incompatibilité.

Les polymères substantifs sont choisis en particulier parmi des polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les protéines quaternisées, les polymères de la famille des polyamines, polyaminoamides, polyammonium quaternaires et les polysiloxanes cationiques.

A. Les protéines quaternisées sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement et portant en bout de chaîne ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaires. Parmi ces protéines, on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthyl- ammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "QUAT-PRO E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate";
- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium ou de diméthylstéarylammonium vendus sous la dénomination de "QUAT-PRO S" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen";
- les hydrolysats de protéines animales portant des groupements diméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "CROTEIN BTA" par la Société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium Hydrolyzed Animal Protein";
- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaires comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone. Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :
- le CROQUAT L dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C<sub>12</sub>;
- le CROQUAT M dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>;
- le CROQUAT S dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2700 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C<sub>18</sub>;
- le CROQUAT Q dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen de l'ordre de 12 000 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone;
- une protéine quaternisée végétale de soja vendue sous la dénomination CROQUAT SOYA.
   Ces différents produits sont vendus par la Société CRODA.
- une protéine quaternisée résultant de la condensation de la cocamidopropyldiméthylamine sur une protéine animale hydrolysée, dénommée, dans le dictionnaire CTFA édition 1991, quaternium 76 Hydrolysed Collagen vendue sous la dénomination LEXEIN QX 3000 par la Société INOLEX.
- B. Les polymères de la famille des polyamines, polyaminoamides ou polyammonium quaternaires, utilisables conformément à la présente invention, sont décrits en particulier dans les brevets français de la demanderesse n° 2.505.348, 2.542.997 et 2.598.613.

Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) Les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la Société GAF CORPORATION comme par exemple "GAFQUAT 734 ou 755", ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573, et le copolymère vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS100" par la Société GAF.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1.492.597 et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société UNION CARBIDE CORPORATION. Les polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyét hylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement trimét hylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et décrits plus en détail dans le brevet américain 4.131.576 tels que les hydroxyalkylcelluloses comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcellulose greffées par un sel de méthacryloyléthyltriméthylammonium, méthacrylamidopropyltriméthylammonium, diméthyldiallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous les dénominations "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH. (4) Les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets américains 3.589.578 et 4.031.307 tel que le produit commercialisé sous la dénomination "JAGUAR C 13 S" vendu par la Société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361. (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un anhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide.

Ces polyaminopolyamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508.

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "CARTARETINE F, F<sub>4</sub> ou F<sub>8</sub>" par la Société SANDOZ.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi par mi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "HERCOSETT 57" par la Société HERCULES INCORPORATED ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "DELSET-TE 101" par la Société HERCULES dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylènetriamine.

(9) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (II) ou (II'):

- 
$$(CH_2)_t$$
 -  $R_6$  -  $C$  -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2)_t$  -  $R_6$  -  $(CH_2)_t$  -  $(CH_2$ 

15

20 - .

25

30

35

10

 $\ell$  et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme  $\ell$ + t = 1;

Re désigne hydrogène ou méthyle;

 $R_4$  et  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur et où  $R_4$  et  $R_5$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formules (II) ou (II') et des unités dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide;

Y⊖ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "MERQUAT 100", ayant un poids moléculaire inférieur à 100 000, le copolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination "MERQUAT 550" par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet français 2.080.759, et son certificat d'addition n° 2.190.406.

(10) Le polymère de polyammonium quatenaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :

40

45

dans laquelle  $R_7$  et  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  étant identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxy alkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $R_7$  et  $R_8$  et  $R_9$  et  $R_{10}$  ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  représentent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou

50

O

où R<sub>11</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire.

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des grou-

pements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⊖ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

 $A_1$  et  $R_7$  et  $R_9$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre, si  $A_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_1$  peut également désigner un groupement

(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CO - D - OC - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -

dans lequel D désigne :

5

10

15

25

30

35

45

50

55

a) un reste de glycol de formule : - O - Z - O - où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :

$$-\text{[CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}_{\overline{\text{J}_{\text{X}}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$$

$$-\left\{CH_{2}-CH-O\right\}-CH_{2}-CH-CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

- NH - Y - NH -

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

- CH2 - CH2 - S - S - CH2 - CH2 -

d) un groupement uréylène de formule :

- NH - CO - NH -;

X⊖ est un anion tel que chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100 000.

Des polymères de ce type sont décrits en particulier dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434, et 2 413 907 et les brevets US-A-2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule :

dans laquelle :

R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) $_{\rho}$ OH,

où p est égal à O ou un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène;

x et y, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6;

m est égal à O ou à un nombre entier compris entre 1 et 34;

x désigne un atome d'halogène;

A désigne un radical d'un dihalogénure et représente de préférence

- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -

De tels composés sont décrits plus en détail dans la demande EP-A-122 324.

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "MIRAPOL A 15", "MIRAPOL AD1", "MIRAPOL AZ1", "MIRAPOL 175", vendus par la Société MIRANOL.

(12) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acrylique ou méthacrylique et

comportant les motifs :

5 
$$-CH_2$$
  $-CH_2$   $-C$ 

dans lesquels:

R<sub>18</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>;

A<sub>2</sub> est un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone;

R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle;

R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub> représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X⊖₂ désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acrylique ou méthacrylique ou leurs esters, la vinylpyrrolidone, des esters vinyliques.

Parmi ces composés, on peut citer le copolymère d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle et vendu sous la dénomination "HERCOFLOC" par la Société HER-CULES, le copolymère d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium - décrit dans la demande de brevet EP-A-80976 - et vendu sous la dénomination "BINA QAT P100" par la Société CIBA GEIGY, ou encore le poly(chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium) vendu sous la dénomination "POLYMAPTAC" par la Société TEXACO CHEMICALS, le méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthosulfate et son copolymère avec l'acrylamide vendus sous la dénomination "RETEN" par la Société HERCULES.

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations "LUVIQUAT FC 905, FC 550 et FC 370" par la Société BASF.

(14) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHY-LENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

D'autres polymères substantifs utilisables conformément à l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Les polysiloxanes cationiques sont choisis plus particulièrement parmi :

(1) les polymères de formule :

50

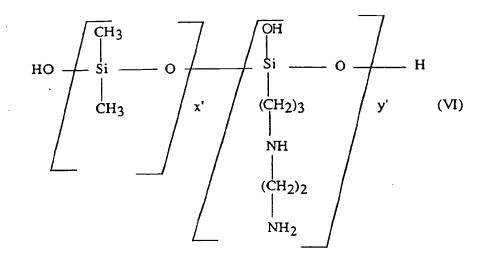
55

25

30

35

40



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire qui est compris généralement entre 5000 et 10 000. Ces produits sont dénommés "Amodiméthicone" dans le dictionnaire CTFA. (2) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :

$$R'_{a}G_{3-a}Si+OSiG_{2}\frac{1}{2}(OSiG_{2})_{m}(OSiG_{b}R'_{2-b})_{m}O-Si-G_{3-a}R'_{a}$$
 (VII)

dans laquelle :

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

G est un atome d'hydrogène, ou le groupement phényle, OH, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et de préférence méthyle;

a désigne 0 ou un nombre entier de 1 à 3 et de préférence 0;

b désigne 0 ou 1 et de préférence 1;

la somme (n+m) est un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et de préférence de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 1 à 10;

R' est un radical monovalent de formule  $C_qH_{2q}L$ , dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est choisi parmi les groupements :

- N(R") CH2 CH2 N(R")2
- N(R")2
- N⊕ (R")<sub>3</sub>A-
- NO (R")H2 A-
- N(R")CH₂ CH₂ N⊕ (R")H₂ A- dans lesquelles R" peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, un radical hydrocarboné saturé monovalent et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A- représente un ion halogénure tel que chlorure, bromure, iodure ou fluorure.

Un produit particulièrement intéressant entrant dans cette définition est le polymère dénommé "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule :

$$(CH_3)_3 - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si(CH_3)_3$$

$$CH_3 \cap O - Si \longrightarrow O - Si(CH_3)_3$$

$$CH_3 \cap O - Si(CH_2)_3 \cap O - Si(CH_2)_3$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si(CH_2)_3$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si \longrightarrow O - Si$$

$$O - Si \longrightarrow O - Si$$

$$O$$

dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus pour x' et y' (formule VI). De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet EP-A-95 238;

(3) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :

dans laquelle:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

R<sub>22</sub> désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone et en particulier un radical alkyle ou alcényle et de préférence méthyle;

 $R_{23}$  désigne un radical hydrocarboné divalent, de préférence un radical alkylène en  $C_1$ - $C_{18}$  ou un radical alkylènoxy divalent en  $C_1$ - $C_{18}$  et de préférence en  $C_1$ - $C_8$ ;

QO est un ion halogénure, de préférence chlorure;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et de préférence de 2 à 8;

a représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et de préférence de 20 à 50.

De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US-A-4 185 087.

Un polymère particulièrement préféré entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination "UCAR SILICONE ALE 56" qui se caractérise par un point éclair selon la norme ASTDM-93 de 60°C, une viscosité à la concentration de 35% de matière active et à 25°C de 0,011 Pa.s et par un indice de basicité totale de 0,24 meq/g.

Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface non-ioniques, éventuellement des agents de surface cationiques. On peut utiliser par exemple dans les compositions conformément à l'invention, le produit commercial vendu sous la dénomination "EMULSION CATIONIQUE DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend l'amodiméthicone de formule (VI), un agent de surface cationique répondant à la formule :

$$R_{24}$$
  $N \oplus - CH_3$   $CI^ (X)$   $CH_3$ 

dans laquelle  $R_{24}$  désigne un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyte ayant de 14 à 22 atomes de carbone dérivés des acides gras du suif, et un agent de surface non-ionique de formule :

connu sous la dénomination "NONOXYNOL 10".

Une autre composition utilisable dans cette forme de réalisation de l'invention est la composition contenant le produit vendu sous la dénomination "DOW CORNING Q2 7224" par la Société DOW CORNING comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (VIII), un agent de surface non-ionique de formule :

 $C_8H_{17} - C_6H_4 - (OCH_2CH_2)_n OH où n = 40$ 

dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non-ionique de formule :

$$C_{12}H_{25}$$
 - (OCH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> OH où n = 6

encore dénommé isolaureth-6 et du glycol.

5

10

15

20

25

30

35

40

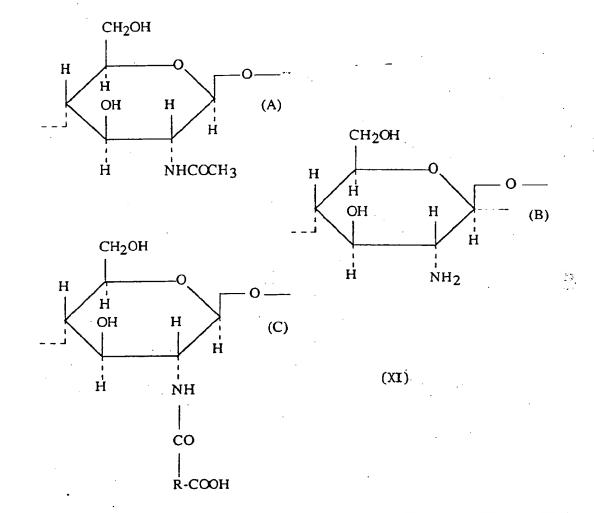
45

50

55

Les polymères substantifs peuvent être choisis parmi les polymères amphotères tels que les polymères amphotères dérivés du chitosane ou les copolymères de diallyldialkylammonium et d'un monomère anionique.

(1) les polymères amphotères dérivés du chitosane sont choisis en particulier parmi les polymères comportant des motifs répondant aux formules :



Le motif (A) est présent dans des proportions de 0 à 30%, le motif (B) de 5 à 50%, le motif (C) de 30 à 90% en poids. R représente un groupement alkylène linéaire ou ramifié comportant de 2 à 5 atomes de carbone.

Le polymère préféré comporte de préférence 0 à 20% de motif (A), 40 à 50% de motif (B) et 40 à 50% de motif (C) dans lequel R désigne un radical alkylène et de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet FR-A-2.137.684.

(2) les polymères amphotères de diallyldialkylammonium et d'un monomère anionique sont choisis plus particulièrement parmi les polymères comportant environ 60 à environ 99% en poids d'unités dérivées d'un monomère de diallyldialkylammonium quaternaire dans lequel les groupements alkyle sont choisis indé-

pendamment parmi les groupements alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone et dans lequel l'anion est dérivé d'un acide ayant une constante d'ionisation supérieure à  $10^{-13}$  et 1 à 40% en poids de ce polymère, d'un monomère anionique choisi parmi les acides acrylique ou méthacrylique, le poids moléculaire de ce polymère étant compris entre environ 50.000 et 10.000.000 déterminé par chromatographie par perméation de gel. De tels polymères sont décrits dans la demande EP-A-269.243.

Les polymères préférés sont entre autres les polymères comportant des groupements alkyle choisis parmi les groupements ayant 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement des groupements mét hyle, ét hyle.

Parmi ces polymères, les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium ou de diéthyldiallylammonium et d'acide acrylique sont particulièrement préférés.

A titre de produits particulièrement préférés, on peut citer le polymère vendu sous la dénomination "MER-QUAT 280" par la Société CALGON sous forme d'une solution aqueuse à 35% de matière active, ce polymère étant un copolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique dans les proportions 80/20, la viscosité au viscosimètre Brookfield LVF module 4 étant comprise entre 4000 et 10.000 cps, le poids moléculaire étant environ égal à 1.300.000.

Les polymères substantifs plus particulièrement préférés conformément à l'invention sont choisis parmi : a) les polymères de polyammonium quaternaire préparés et décrits dans le brevet français 2.270.846 constitués des motifs récurrents répondant à la formule :

25

30

35

40

55

10

15

20

- b) le copolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique (80/20) vendu sous la dénomination MERQUAT 280 par la Société CALGON;
- c) l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 par la Société MERCK;
- d) les dérivés d'éther de cellulose quaternisé vendus sous la dénomination JR par la Société UNION CAR-BIDE;
- e) le copolymère de vinylpyrrolidone et de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (85/15) vendu sous la dénomination GAFQUAT HS 100 par la Société GAF.

Les compositions cosmétiques définies ci-dessus présentent une viscosité qui permet leur application notamment sur le cuir chevelu, cette viscosité n'augmente sensiblement pas au stockage. Elle présente une consistance de crème gélifiée ou de gel dans laquelle on peut introduire une quantité plus importante de matières premières ou d'adjuvants et notamment de matières actives, en particulier des colorants.

La composition conforme à l'invention est particulièrement intéressante dans son utilisation comme support de composition de teinture ou de décoloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux.

On a pu constater que ces nouveaux supports, conformes à l'invention, présentent une plus grande facilité de mélange avec la solution oxydante, permettant des dilutions plus élevées sans perte notable de la consistance et des propriétés moussantes.

La composition contient dans cette forme de réalisation, des précurseurs de colorants d'oxydation connus en eux-mêmes, formant des colorants à la suite d'un processus de condensation oxydative de ces précurseurs de colorants, en présence éventuellement de coupleurs ou modificateurs, ou des précurseurs indoliques générant des pigments de type mélanique sous l'action d'un oxydant et/ou des colorants directs.

Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables sont connus en eux-mêmes. On peut se référer plus particulièrement à ZVIAK, Science des Traitements capillaires 1988, pages 235 à 287. Il s'agit plus particulièrement de diamines ou aminophénols comportant des groupements fonctionnels amino et OH en position para ou ortho, les coupleurs ou modificateurs sont plus particulièrement des métadiamines, des métadiamines, des métadiamines ou des métadiphénols.

Ces compositions peuvent également contenir en plus des précurseurs de colorants d'oxydation, des colorants directs qui permettent d'enrichir les nuances tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, indoaniline et indophénols.

Les colorants indoliques générant des pigments du type mélanique sont plus particulièrement décrits dans les demandes de brevet et brevets français FR-A-2.593.061, 2.593.062, 2.595.245, 2.606.636, 2.636.237 et les demandes de brevet européen EP-A-425.345, EP-A-424.261. Les composés indoliques plus particulièrement préférés sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés et les 6- et 7-monohydroxyindoles.

Les compositions tinctoriales contenant le support conforme à l'invention, ne contiennent pas d'oxydant mais sont généralement utilisées conjointement avec une solution oxydante en vue de développer la coloration.

La demanderesse a constaté que grâce au nouveau support conforme à l'invention, le mélange avec la solution oxydante était beaucoup plus facile et permettait des dilutions plus élevées sans perte notable de la consistance et des propriétés moussantes de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable des compositions conformes à l'invention est généralement un milieu aqueux ou un mélange d'eau avec un solvant organique miscible à l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer les alcools aliphatiques inférieurs tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique. les glycols et éthers de glycols tels que le propylèneglycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, les éthers monométhylique, -éthylique et -butylique de l'éthylèneglycol, l'éther monoéthylique du diéthylèneglycol, ainsi que leurs mélanges.

Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique, le propylèneglycol, l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol. Ces solvants peuvent être utilisés dans des proportions pondérales pouvant atteindre 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir les adjuvants tels que les agents alcalinisants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des parfums, des filtres solaires, des amides gras, des stérols naturels ou synthétiques, des acides gras en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, d'autres polymères différents des polymères substantifs conformes à l'invention ou des épaississants, sous réserve qu'ils ne déstabilisent pas le support.

La composition ne contient pas des alkylsulfates ou alkyléthersulfates susceptibles de déstabiliser la composition.

20

30

35

40

50

55

Les agents alcalinisants sont généralement utilisés dans des quantités suffisantes pour ajuster le pH à une valeur supérieure ou égale à 5,5. Ces agents alcalinisants sont choisis plus particulièrement parmi la soude, la potasse, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la mono- ou disopropanolamine, le 2-amino 2-méthyl 1,3 -propanediol, le 2-amino 2-méthyl 1-propanol et leurs mélanges.

Les amides gras sont particulièrement choisis parmi le diéthanolamide oléique ou laurique, le mono- ou diéthanolamide de coprah, le monoéthanolamide d'acide d'alkyl(C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>)éthercarboxylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous\_la dénomination AMINOL A15 par la Société CHEM Y.

On peut également utiliser des polymères et des épaississants tels que plus particulièrement :

- l'ester monobutylique du copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique, vendu sous la dénomination GANTREZ ES425 par la Société GAF;
- l'acide polyacrylamidométhylpropanesulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par la Société HENKEL;
- le terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyle/ acide crotonique (65/25/10) tel que décrit dans le brevet français 2.439.798, neutralisé à 100% par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1;
- des silices telles que la silice hydrophobe vendue sous la dénomination AEROSIL R 972 par la Société DEGUSSA ou la silice hydrophile vendue sous la dénomination SILICE HDK-N 20E par la Société WACKER CHEMIE;
- les acides polyacryliques réticulés tels que les CARBOPOLS vendus par la Société GOODRICH.

Pour la décoloration des cheveux, on utilise les agents décolorants connus en eux-mêmes, tels que le peroxyde d'hydrogène, les persulfates, les percarbonates alcalins, les perborates.

De tels agents sont plus particulièrement décrits dans ZVIAK, Science des Traitements capillaires, 1988. On utilise généralement en mettant en oeuvre du peroxyde d'hydrogène, des compositions à 60 volumes de peroxyde d'hydrogène et de préférence 10 à 40 volumes.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture ou de décoloration des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux en une quantité suffisante pour produire soit la teinture, soit la décoloration, une composition telle que définie ci-dessus, contenant le support conforme à l'invention.

Losqu'elle est utilisée pour la teinture, cette composition est généralement diluée au moment de l'emploi avec la solution oxydante dans un rapport allant de 0,5 à 5 et de préférence de 1 à 3 en volume. On laisse agir la composition pendant un temps compris entre 5 et 45 minutes environ et de préférence entre 15 et 30 minutes, puis on rince les cheveux.

Lorsqu'elle est utilisée pour la décoloration, elle ne contient pas de colorants ou de précurseurs et elle est directement appliquée sur les cheveux dans une quantité et pendant une durée suffisante pour décolorer les cheveux

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

# EXEMPLE 1

•	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles -		
5	d'oxyde d'éthylène ( $nC_A=17 - HLB = 16,5$ )	7	g
	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné		_
	à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5		
	HLB = 14)	8	g
10 .	- Alcool cétylstéarylique( $C_{16}/C_{18}$ - 50/50) ( $nC_{B}$ =		Ū
	17-HLB=1)	5	g
	- Alcool décylique( $C_{10}$ - $C_{12}$ - $C_{14}/85$ -8,5-6,5)		Ū
15	oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,		
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL		
	309 par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> =10,4 -		
20	HLB = 8.5)	22	g
	- Polymère cationique décrit et préparé selon		
	le brevet français 2.270.846 constitué de		
	motifs récurrents de formule :		
25	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		
•	$ N \oplus - (CH_2)_3 - N \oplus - (CH_2)_6 + -$	0,1	g
	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
30	CI- CI-		
	- Propylèneglycol	6	g
	- Solution aqueuse d'ammoniaque à 20% de		•
35	NH <sub>3</sub>	10	g
	- Paraphénylènediamine	0,4	g
•	- m-aminophénol	0,5	g
40	- Hydroquinone	0,1	g
•	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1	g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à		
45	35% de MA	1,3	g
,-	- Parfum, séquestrant qs		
	- Eau qsp	100	g
	- pH = 11,0		

14

# EXEMPLE 2

5	•		
	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles	•	
	d'oxyde d'éthylène ( $nC_A=17 - HLB = 16,5$ )	7	g
	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné		
0	à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5 -		
	HLB = 14)	8	g
	- Alcool cétylstéarylique (C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> -50/50)	-	
5	$(nC_B=17 - HLB = 1)$	5	g
	- Alcool décylique $(C_{10}-C_{12}C_{14}/85-8,5-6,5)$ oxy-		
	éthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,		
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL		
20	309 par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> =10,4 - HLB=8,5)	22	g
	- Polymère cationique décrit et préparé selon		٥
	le brevet français 2.270.846 constitué de		
25	motifs récurrents de formule :		
		•	
	$ \begin{bmatrix} CH_3 \\ N \oplus & (CH_2)_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \end{bmatrix} $ $ \begin{bmatrix} CH_3 \\ N \oplus & (CH_2)_6 \end{bmatrix} $		
30	$+$ $\stackrel{\wedge}{D} \oplus (CH_2)_3 (CH_2)_6 +$	8	g
	3		
	Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>		
	- Propylèneglycol	6	g
35	- Solution aqueuse d'ammoniaque à 20% de NH3	10	g
	- Paraphénylènediamine	0,4	g
	- m-aminophénol	0,5	g
40	- Hydroquinone	0,1	g
	<ul> <li>1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone</li> </ul>	0,1	g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35%		
16	de MA	1,3	g
	- Parfum, séquestrant qs		
	- Eau qsp	100	g
	- pH = 10.9		

15

50

## EXEMPLE 3

	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5)	7 g
5	- Alcool laurique (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%)oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène (πC <sub>A</sub> =12,5 - HLB=14)	8 g
	- Alcool cétylstéarylique(C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> -50/50)(nC <sub>B</sub> =17- HLB=1)	5 g
10	- Alcool décylique(C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination MERGITAL BL 309 par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> =10,4 - HLB=8,5)	22 g
	- Copolymère de chlorure de dialkyl diméthyl ammonium et d'acide acrylique, vendu sous la dénomination MERQUAT 280 par la Société CALGON à 35% de MA	3 g MA
15	- Acide polyacrylique réticulé vendu sous la dénomination CARBOPOL 934 (PM 3.000.000) par la Société GOODRICH	0,4 g
	- Propylèneglycol	8 g
	- Monoéthanolamine	8,3 g
20	- Hydroquinone	0,1 g
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1 g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA	1,3 g
25	- Paraphénylènediamine	0,5 g
	- m-dihydroxybenzène	0,4 g
	- Parfum, séquestrant qs	
30	- Eau qsp	100 g
	- pH = 11,0	

# EXEMPLE 4

		1
	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB = 16,5)	10,8 g
	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%)oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5 - HLB = 14)	2,5 g
	- Alcool décylique(C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination MERGITAL BL 589 par la Société HENKEL	6,5 g
,	- Alcool décylique( $C_{10}$ - $C_{12}$ - $C_{14}$ /85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination MERGITAL BL 309 par la Société HENKEL ( $nC_B$ =10,4 - HLB=8,5)	18,5 g
	- Alcool oléique (70% en C <sub>18</sub> ) (nC <sub>B</sub> =17,5 - HLB = 1)	2,25g
	<ul> <li>Polymère d'hydroxyéthylcetlulose et d'épichlorhydrine quaternisé avec la triméthylamine, ven- du sous la dénomination JR 400 par la Société UNION CARBIDE</li> </ul>	0,5 g
	- Propylèneglycol	8 g
	- Monoéthanolamine	8 g
	- Hydroquinone	0,1 g
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1 g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA	1,3 g
	- Paraphénylènediamine	0,5 g
	- m-dihydroxybenzène	0,4 g
	- Parfum, séquestrant qs	
	- Eau qsp	100 g
	- pH = 11,0	

## EXEMPLE 5

	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5))	9 g
5	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5 - HLB=14)	7 g
	- Alccol décylique(C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination MERGITAL BL 589 par la Société HENKEL	12,2 g
10	- Alcool décylique(C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /85-8,5-6,5) oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination MERGITAL BL 309 par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> = 10,4 - HLB=8,5)	8,8 g
•	- Alcool oléique (70% en C <sub>18</sub> ) (nC <sub>B</sub> = 17,5 - HLB=1)	4 g
15	- Copolymère de vinylpyrrolidone et chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium (85/15), vendu en solution aqueuse à 20% de MA sous la dénomination GAFQUAT HS 100 par la Société GAF	3 g
	- Propylèneglycol	8 g
20	- Monoéthanolamine	8 g
	- Hydroquinone	0,1 g
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1 g
25	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA	1,3 g
	- Paraphénylènediamine	0,5 g
	- M-dihydroxybenzène	0,4 g
30	- Parfum, séquestrant qs	
	- Eau qsp	100 g
	- 10,9 pH	L

# EXEMPLE 6

	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles		
5	d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5)	6	g
	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%), oxyéthyléné à		
	12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5-HLB=14)	10	g
10	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de		
10	glycérol ( $nC_B = 18 - HLB=7,1$ )	10	g
	- Alcool cétylstéarylique(C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> -50/50)		
	$(nC_B = 17-HLB=1)$	11	g
15	- Polymère cationique décrit et préparé selon		
	le brevet français 2.270.846 constitué de		
	motifs récurrents de formule :		
20	_CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		
	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	g
25	Cl- Cl-		
	- Propylèneglycol	8	g
	- Triéthanolamine	0,1	g
	- Hydroquinone	0,1	g
30	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1	g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35%		
	de MA	1,3	g
35	- Paraphénylènediamine	0,5	g
	- m-dihydroxybenzène	0,4	g
	- Parfum, séquestrant qs		
40	- Eau qsp	100	g
<b></b>	-pH=6		
	·		

45

55

# EXEMPLE 7

	- Alcool isostéarylique oxyéthyléné à 20 moles		
5	d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =18 - HLB=14,9)	24	g
	- Alcool isostéarylique oxyéthyléné à 2 moles		
	d'oxyde d'éthylène ( $nC_B = 18 - HLB = 6,5$ )	20	g
10	- Polymère cationique décrit et préparé selon	•	
	le brevet français 2.270.846 constitué de		
	motifs récurrents de formule :		
15	_CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		
	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	g
	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		
20	Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>		
	- Propylèneglycol	20	g
	- Monoéthanolamine	8	g
	- Hydroquinone	0,1	g
25	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1	g
	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à		
	35% de MA	1,3	g
30	- Paraphénylènediamine	0,5	g
	- m-dihydroxybenzène	0,4	g
	- Parfum, séquestrant qs		
35	- Eau qsp	100	g
-	- pH=10,9		

### EXEMPLE 8

- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène ( $nC_A=17 - HLB = 16,5$ ) 6 g - Alcool laurique( $C_{12}$ - $C_{14}$ /55-45%)oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène  $(nC_A=12,5 - HLB = 14)$ 10 g 10 Alcool cétylstéarylique(C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-50/50)  $(nC_{\rm R} = 17 \text{ HLB} = 1)$ 11 g - Alcool décylique  $(C_{10}-C_{12}-C_{14}/85-8,5-6,5)$ oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène, 15 vendu sous la dénomination MERGITAL BL 309 par la Société HENKEL ( $nC_B = 10.4 - HLB = 8.5$ ) 10 g - Silice hydrophobe vendue sous la 20 dénomination AEROSIL R 972 par la Société DEGUSSA 2 g - Polymère cationique décrit et préparé selon le brevet français 2.270.846 constitué de motifs récurrents de formule :  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ g - Propylèneglycol 8 g. 35 - Monoéthanolamine 8 g - Acide laurique (neutralisé par 0,5 g de monoéthanolamine) g - Hydroquinone 0,1 g 40 - 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone 0.1 g
  - 35% de MA
     Paraphénylènediamine

- m-dihydroxybenzène
- Parfilm, séquestrant

- Parfum, séquestrant qs - Eau

- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à

- pH = 10,9

55

50

45

1,3 g

0,5 g

0.4 g

100 g

qsp

# EXEMPLE 9

	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles			
5	d'oxyde d'éthylène ( $nC_A=17 - HLB = 16,5$ ))	3,9	g	
	- Alcool laurique(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné à			
	12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5 - HLB=14)	6,6	g	
10	- Alcool décylique( $C_{10}$ - $C_{12}$ - $C_{14}$ /85-8,5-6,5)			
70	oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène,			
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL			
•	589 par la Société HENKEL	6,6	g	
15	- Alcool décylique $(C_{10}-C_{12}-C_{14}/85-8,5-6,5)$			
	oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,	•		
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL 309			
20	par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> =10,4 - HLB=8,5)		-	
	- Alcool oléique (70% en C <sub>18</sub> ) (nC <sub>B</sub> =17,5 - HLB=1)	1,1	g	
	- Polymère cationique décrit et préparé selon			
25	le brevet français 2.270.846 constitué de			
	motifs récurrents de formule :			
	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	<del></del>		
30	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,1	g	
	3			
	Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>			
	- Copolymère de chlorure de diallyl diméthyl			•
35	ammonium et d'acide acrylique, vendu sous			
	la dénomination MERQUAT 280 par la			
	Société CALGON à 35% de MA	1,4	g	MA
40	- Acide polyacrylique réticulé, vendu sous la			
	dénomination CARBOPOL 934 (PM	0.4		
	3.000.000) par la Société GOODRICH	0,4	_	•
45	- Propylèneglycol - Monoéthanolamine	8 8	g ~	
	- Hydroquinone		g	
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone		g	
50	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à	0,1	5	
-	35% de MA	1,3	σ	
	OU TO GO ITALE	٠,٠	5	

- Paraphénylènediamine			0,5 g
- m-dihydroxybenzène			0,4 g
- Parfum, séquestrant	qs		
- Eau		qsp	100 g
-pH = 11,0	•-•		

10

### EXEMPLE 10

	- Alcool isostéarylique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène nC <sub>A</sub> = 18 - HLB = 14,9	8 g
	- Alcool isostéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène nC <sub>B</sub> = 18 - HLB = 6,5	7 g
15	- Dérivé d'éther de cellulose quaternisé vendu par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination POLYMER JR 30 M	2 g
	- Propylèneglycol	3 g
20	- Ammoniaque (20% de NH <sub>3</sub> )	5 g
	- Hydroquinone	0,1 g
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1 g
25	- Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA	1,3 g
	- Paraphénylènediamine	0,5 g
	- m-dihydroxybenzène	0,4 g
30	- Parfum, séquestrant qs	
	- Eau qsp	100 g
	-pH = 11	

Les compositions des exemples 1 à 10 sont stables au stockage.

Au moment de l'emploi, elles sont diluées avec un volume égal d'eau oxygénée à 20 volumes. On peut soit utiliser une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes à pH = 3, soit une des deux émulsions oxydantes ci-après.

40		
	a) - alcool cétylique	1,5 g
	- alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 15 moles	
	d'oxyde d'éthylène	2,5 g
45	- Sulfate d'ontho oxyquinoléine	0,05 g
	- Eau oxygénée à 200 vol. qsp	20 vol

50

35

	- HCl qsp pH 3 - Eau qsp	100	g
5	<ul> <li>b) - Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné vendu sous la dénomination SINNOWAX par la Société</li> </ul>	a	
	HENKEL	4	g
	- Sulfate d'ortho oxyquinoléine	0,05	g
10	- Eau oxygénée à 200 vol. qsp	20 v	ol.
	- HCl qsp pH 3		
	- Eau qsp	100	g
15			

Appliquées sur cheveux décolorés pendant 30 minutes à température ambiante, les compositions des exemples 1 et 2 confèrent aux cheveux une couleur pourpre gris alors que les compositions des exemples 3 à 10 les colorent en châtain cendré.

## EXEMPLE 11

# Composition de coloration

25	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles				
	d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5)	4,2	g		
	- Alcool laurique (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné				
30	à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nCA=12,5 -				
	HLB=14)	4,8	g		
	- Alcool cétylstéarylique (C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> -50/50)	•			
35	$(nC_{B}=17 - HLB=1)$	3	g		
	- Alcool décylique $(C_{10}-C_{12}C_{14}/85-8,5-6,5)$				
	oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,				
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL				
40	309 par la Société HENKEL (nCB=10,4 -				
	HLB=8,5)	13,2	g		
	- Homopolymère de chlorure de diallyldiméthyl-				
45	ammonium, vendu sous la dénomination		•		
	MERQUAT 100 par la Société MERCK à	·			
	40% de MA	3	g	MA	
50	- Solution aqueuse d'ammoniaque à 20% de NH3	12	g		

	- Paraphénylènediamine		0,45	g
	- m-dihydroxybenzène		0,35	g
5	- Solution aqueuse de bisulfite de so	odium à		
	35% de MA	_	1,8	g
	- Parfum, séquestrant qs			
	- Eau	qsp	100	g
10	- pH = 10.9			

Appliquée sur cheveux blancs naturels, comme indiqué ci-dessus, la composition confère aux cheveux une coloration châtain.

# EXEMPLE 12

# Composition de coloration

	<del>-</del>			
20	- Acide oléique	3	g	
	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles			
	d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5)	7	g	
25	- Alcool laurique (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné			
	à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =12,5 -			
	HLB=14)	8	g	
30	- Alcool décylique ( $C_{10}$ - $C_{12}$ - $C_{14}$ /85-8,5-6,5)		-	
30	oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,			
	vendu sous la dénomination MERGITAL BL	• .		
	309 par la Société HENKEL (nCB=10,4 -		-	
35	HLB=8,5)	22	g	
	- Alcool oléique (70% en C <sub>18</sub> ) (nC <sub>B</sub> =17,5 -			
	HLB=1)	5	g	
40	- Homopolymère de chlorure de diallyl-			
	diméthylammonium, vendu sous la			
	dénomination MERQUAT 100 par la			
45	Société MERCK à 40% de MA	1,5	g	MA
₩	- Copolymère de chlorure de diallyldiméthyl-			
	ammonium et d'acide acrylique, vendu sous			
	la dénomination MERQUAT 280 par la			
<b>50</b>	Société CALGON à 35% de MA	1,5	g	MA

55

	- Paraphénylènediamine			0,3	g
	- m-aminophénol	•		0,15	g
•	- Solution aqueuse de bis	ulfite de sodium	n à 35%		
5	de MA		_	1,3	g
	- Solution aqueuse d'amm	ioniaque à 20%	d'NH3	12	g
	- Parfum, séquestrant	qs			
10	- Eau	•	$\mathbf{q}\mathbf{s}\mathbf{p}$	100	g
	- pH = 10,9				

Appliquée sur cheveux blancs permanentés, comme indiqué ci-dessus, la coloration obtenue est pourpre gris foncé.

### EXEMPLE 13

20	Composition de décoloration		
	- Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles		
	d'oxyde d'éthylène (nC <sub>A</sub> =17 - HLB=16,5)	7	g
25	- Alcool laurique (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /55-45%) oxyéthyléné		
	à 12 moles d'oxyde d'éthylène (nCA=12,5 -		
	HLB=14)	8	g
-	- Alcool cétylstéarylique (C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> -50/50)		
30	$(nC_{B}=17 - HLB=1)$	5	g
	- Alcool décylique ( $C_{10}$ - $C_{12}$ - $C_{14}$ /85-8,5-6,5)		
	oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène,		
35	vendu sous la dénomination MERGITAL BL		
	309 par la Société HENKEL (nC <sub>B</sub> =10,4 -		
	HLB=8,5)	22	g
40	- Polymère cationique décrit et préparé selon		
	le brevet français 2.270.846 constitué de		
	motifs récurrents de formule :		

45

50

#### Revendications

20

25

30

35

40

55

1. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans une milieu cosmétiquement accep-

a) 14 à 50% d'un mélange d'agents tensio-actifs non-ioniques choisis parmi les alcools gras, les alcools gras oxyéthylénés et/ou oxypropylénés et/ou polyglycérolés linéaires ou ramifiés, le mélange comprenant au moins un agent tensio-actif A dont le HLB au sens de Griffin est supérieur ou égal à 14 présent à une concentration pondérale [A] et d'un agent tensio-actif non-ionique B dont la valeur HLB au sens de Griffin est supérieure ou égale à 1 et inférieure à 10, présent dans une quantité pondérale [B], plus de la moitié des agents tensio-actifs non-ioniques présents satisfaisant à l'inégalité :

$$0.5 \le R \le 1.6$$

dans laquelle R désigne le rapport

$$R = \frac{\sum (nC_A \times [A])}{\sum (nC_B \times [B])} = \frac{\text{Somme des produits } nC_A \times [A]}{\text{Somme des produits } nC_B \times [B]}$$

dans lequel:

 $nC_A$  est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse du tensio-actif A et  $nC_B$  le nombre d'atomes de carbonede la chaîne grasse de l'agent tensio-actif B;

b) 0,05 à 10% d'un polymère substantif cationique ou amphotère,

la composition étant stable à température ambiante et a un pH supéneur ou égal à 5,5.

- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs sont présents dans la composition dans une proportion comprise entre 20 et 50%.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs non-ioniques présents dans la composition comportent moins de 48 % d'agents tensio-actifs ne répondant pas à la définition des agents tensio-actifs A et B.
- 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs non-ioniques autres que les agents tensio-actifs A et B, ont une valeur HLB comprise entre 10 et 14.
  - 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs ayant une valeur de HLB supérieure ou égale à 14 de type A, sont choisis parmi l'alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>/55- 45%) oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 23 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool stéarylique oxyéthyléné à 100 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool isostéarylique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool primaire en C<sub>30</sub>

oxyéthyléné à 40 moles d'oxyde d'éthylène, les octylphénols oxyéthylénés de 11 à 50 moles d'oxyde d'éthylène, les nonylphénols oxyéthylénés de 12 à 50 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène..

- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs non-ioniques ayant une valeur HLB supérieure ou égale à 1 et inférieure ou égale à 10 de type B, sont choisis parmi l'alcool décylique oxyéthyléné à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique à 70% de C<sub>18</sub>, l'alcool laurique, l'alcool cétylstéarylique (50/50), l'alcool isostéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique oxyéthyléné à 3 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde de propylène, l'alcool primaire en C<sub>50</sub> oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol, des octylphénols oxyéthylénés à moins de 4,5 moles d'oxyde d'éthylène, les nonylphénols oxyéthylénés à moins de 5 moles d'oxyde d'éthylène, l'acool primaire en C<sub>50</sub> oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène.
- 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs non-ioniques autres que les agents tensio-actifs A et B, sont choisis parmi l'alcool décylique oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 6 moles d'oxyde d'éthylène et l'alcool primaire en C<sub>30</sub> oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène.
- 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs sont choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000, et de préférence entre 1000 et 3.000.000.
- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères substantifs sont choisis parmi les protéines quaternisées constituées par des polypeptides modifiés chimiquement et portant en bout de chaîne ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaires.
  - Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères de la famille des polyamines, polyaminoamides, polyammonium quaternaires, sont choisis parmi
    - (1) les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non;
    - (2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires;
    - (3) les dérivés de cellulose cationiques constitués par des copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire;
    - (4) les polysaccharides quaternisés;
    - (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères;
    - (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau, éventuellement réticulés et/ou alcoylés;
    - (7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels;
    - (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique;
    - (9) les cyclopolymères à poids moléculaire de 20 000 à 3.000.000;
    - (10) les polymères de polyammonium quaternaires;
    - (11) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acrylique ou méthacrylique;
    - (12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole;
    - (13) les polyamines;

30

35

40

45

50

- (14) des polyalkylène imines;
- (15) des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium;
- (16) des condensats de polyamines et d'épichlorhydrines;
- (17) les polyuréylènes;
- (18) les dérivés de la chitine.
- 11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères substantifs sont choisis parmi les polysiloxanes cationiques.

- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs sont choisis parmi les polymères amphotères.
- 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est choisi parmi les dérivés du chitosane et parmi les polymères de diallyldialkylammonium et d'un monomère anionique.
- 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 10, 12 et 13 caractérisée par le fait que les polymères substantifs sont choisis parmi :
  - a) le polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents, répondant à la formule :

- b) le copolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique;
- c) l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium;
- d) les dérivés d'éther de cellulose quaternisés;

5

10

15

20

25

30

35

40

- e) le copolymère de vinylpyrrolidone et de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium.
- 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient des adjuvants choisis parmi les agents alcalinisants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, des parfums, des filtres solaires, des amides gras, des stérols naturels ou synthétiques, des acides gras en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, des polymères différents des polymères substantifs et des épaississants ne déstabilisant pas la composition.
- 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est un milieu aqueux ou un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau.
  - 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi les alcools aliphatiques inférieurs, les glycols et éthers de glycols, ainsi que leurs mélanges.
  - 18. Utilisation de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, comme support dans des compositions pour la teinture ou la décoloration des cheveux.
  - 19. Composition de teinture des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, et qu'elle contient un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation et/ou un ou plusieurs colorants indoliques générant des pigments de type mélanique sous l'action d'un oxydant.
  - 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la composition contient également des colorants directs.
  - 21. Composition de teinture directe des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 et qu'elle contient un ou plusieurs colorants directs.
- 22. Composition de décoloration, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 18, et qu'elle contient un agent décolorant les cheveux, ajouté au moment de l'emploi.
- 23. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'agent décolorant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les persulfates, les percarbonates de sodium, les perborates.
  - 24. Procédé de coloration des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces cheveux, dans une quantité suffisante pour produire une coloration, la composition telle que définie dans l'une quelconque

des revendications 19 ou 20, contenant un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, diluée au moment de l'emploi avec une composition oxydante, qu'on laisse agir la composition pendant une durée comprise entre 5 et 45 minutes environ et qu'on rince les cheveux.

25. Procédé de décoloration des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux la composition décolorante définie dans l'une quelconque des revendications 22 et 23, dans une quantité et pendant une durée suffisantes pour décolorer les cheveux et qu'on rince ensuite.



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0433

tégorie	Citation du document avec it des parties pert		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
	EP-A-0 295 474 (L'OR	EAL)	1-5,8, 10,14, 15-25	A61K7/08 A61K7/13 A61K7/135
	* exemple 7 *			A61K7/06
	EP-A-0 366 542 (L'OF	REAL)	1-5,8, 10,15-25	
	* exemple 9 *			
	EP-A-0 428 441 (L'OF	REAL)	1-5,8, 10,15-25	
	* exemple a *			
	EP-A-0 424 261 (L'OF		1-5,8, 10,15-25	
	* page 10; exemple 3	5 '^ 		
	EP-A-0 216 334 (HEN	(EL KGAA)	1-5,8, 10,15-25	
	* exemple a *		· -	DOMAINES TECHNIQUE
	EP-A-0 188 216 (HEN	KEL KGAA)	1-5,8, 10,15-25	RECHERCHES (Int. Cl.5)
	* exemple 1 *			NO2K
•	EP-A-0 376 078 (KAO * le document en en		1-5,8, 10,15-2	5
	. Le document en en	CICI		
		•	]	
		•		
	·			
Le p	résent rapport a été établi pour to	utes les revendications		
	Lieu de la recharche	Data d'achtvament de la recherci 12 MAI 1993		COUCKUYT P.J.R.
	LA HAYE			
Y:p2	CATEGORIE DES DOCUMENTS urticulièrement pertinent à lui seul urticulièrement pertinent en combinaist utre document de la même catégorie	E : docume éxte de p avec un D : cité da	ou principe à la base de out de brevet autérieur, s dépôt ou après cette da os la demande or d'autres raisons	nais publié à la

F						
[ <sub>2</sub> ,						9
				:		
, .						V.
*	1.0					8
					,	
			т			
		2.00	*			
						-1
		<u></u>				7 1
$\hat{V}_{\mathcal{T}}^{k}$				- 1 <sub>20</sub>	•	7-
3						
2						
1					* X	
5 g.			8 m			
3	V ()					· .
-11°	0		· *			
5 T. C.					* * *	
900			·			
			. 9			9 55.
9.	r			4.7		
1				* **		
e n.			and the second			
* 1						6)
			-			:
40	4. 4.					
1			T			
7			4 2 4	÷ 5		
J.		•	7			
1						
\$3.50 m	e viete je i	*	**		ù,	
0.0	*	* **	* .		•	
	. · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		·			
1	;		1	X		
A CONTRACTOR		•				
1	7					
de	4.					
100					•	
			44		4	
		are:			****	
, X.		A10				
10000000000000000000000000000000000000						
		•				*
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						*
一般 ないかんかん						*
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
						*
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						*
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
一般なる 明 一日						
一般の						
一般の						
一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一般の一						
一年 一						
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
一大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大						
一大大学 のかんしょう 一大大学 はないない 一大大学 ないかん						
一大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大大						
一大大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学						
一大大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学の一大学						
一般の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人の一個人						
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
一年の一日の一日の一日の一日の一日の一日の日の日の日の日の日の日の日の日の日の日						
一般の一個では、一個では、一個では、一個では、一個では、一個では、一個では、一個では、						
のできる。 1970年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本のでは、1980年の日本の						
「一般のでは、100mmのでは、10						
「一般のでは、100mmのでは、10						
のでは、100mmの						
のでは、100mmの						
是是有一种的一种,我们就是一个一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一						
是是有一种的一种,我们就是一个一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一						
是是有一种的一种,我们就是一个一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一						
是是有一种的一种,我们就是一个一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一						
是是有一种的一种,我们就是一个一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一种的一						
是一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个						